

氏 名	吉 本 高 志
生 年 月 日	
本 籍	石 川 県
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 578 号
学位授与の日付	2003 年 3 月 25 日
学位授与の要件	課程博士 (学位規則第 4 条第 1 項)
学位授与の題目	Molecular theory beyond the Born-Oppenheimer approximation by means of the quantum Monte Carlo method. (量子モンテカルロ法によるボルン-オッペンハイマー近似を超えた分子理論)
論文審査委員 (主査)	西 川 清 (理学部・教授)
論文審査委員 (副査)	長 尾 秀 実 (理学部・助教授) 樋 渡 保 秋 (研究科・教授) 小 田 竜 樹 (理学部・講師) 遠 藤 一 央 (理学部・教授)

## 学 位 論 文 要 旨

### Abstract

Non-adiabatic simulations of  $\text{H}_3^+$  ion and  $\text{H}_3$  molecule are performed by using the non-Born-Oppenheimer Green function Monte Carlo (NBO-GFMC) method. For  $\text{H}_3^+$  ion, I performed three different simulations with different initial nuclear configuration in the collinear shape. The convergence process of each configuration progresses along the steepest decent of the potential energy surface, and the equilibrium configuration of  $\text{H}_3^+$  ion by NBO calculation was a little different from those obtained from BO calculation.  $\text{H}_3$  molecule has two degenerated ground states at the  $D_{3h}$  configuration. For the initial MO with the symmetric component, The  $\text{H}_2$  molecule is constructed from two H atoms with the same phase, and the other H atom dissociates from the  $\text{H}_2$  molecule so that the system becomes an elongated configuration. At the antisymmetric component,  $\text{H}_3$  molecule was trapped at the distorted flat triangle configuration that seems to be the metastable state. Therefore, I could expect that the convergence process by the NBO-GFMC calculation have some information about potential energy surface such as the local minimum. However, this method is based upon the time-independent Schrödinger equation, I could not explicitly discuss the dynamics of the system. I also applied NBO-GFMC method to diatomic molecules. At first, I estimated the dissociation energy and vibrational properties such as vibrational excited spectrum and vibrational constants of  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ , HD and  $^4\text{HeH}^+$ . These values were good agreement with experimental values. Next, I estimated the expectation value of electron-nuclear distance  $R_{1A}$ , inter-electron distance  $R_{12}$  and inter-nuclear distance  $R_{AB}$  of NBO- $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  and BO- $\text{H}_2$ . I found that  $R_{AB}$  of NBO- $\text{H}_2$  and  $\text{D}_2$  are larger than that of BO- $\text{H}_2$  due to isotope effect. I also found that  $R_{1A}$  and  $R_{12}$  of NBO- $\text{H}_2$  and  $\text{D}_2$  are also larger than

those of BO-H<sub>2</sub>. This is due to the decrease of the electron-nuclear attraction by the broad distribution of R<sub>AB</sub> of NBO-H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>. By comparing the results of NBO-H<sub>2</sub> with those of D<sub>2</sub>, I found that expectation values of NBO-H<sub>2</sub> are larger than D<sub>2</sub>, and the distribution functions have small difference between NBO-H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>. These results suggest that electronic properties such as polarizability and hyperpolarizability should affect on the isotope effect.

## 【序】

Born-Oppenheimer (BO) 近似は分子構造や分子間相互作用の解析において基本原理となっている。BO 近似では、核が電子に比べて非常に重いために、分子中の電子は固定された核の場の中を運動していると考えられる。このとき全波動関数は、核の座標にパラメータ的に依存する電子波動関数と、分子の振動、回転および並進運動を含む核波動関数との積で表される。電子波動関数の固有エネルギーを核の座標でプロットしたものを断熱ポテンシャルと呼び、核はこの断熱ポテンシャルに沿って運動する。BO 近似に基づいた分子軌道法や密度汎関数法などの量子化学計算によって、分子の物理特性や構造をよい精度で得ることが出来る。しかしながら、断熱ポテンシャルが考查する領域では BO 近似は破綻する。また、プロトントンネリングなど核の波動性が重要な現象を記述できない。従って、このような系を扱う場合、BO 近似を超える、電子と核を等価に扱う非断熱的理論が必要となる。本研究では、量子モンテカルロ法の一つである、グリーン関数モンテカルロ (NBO-GFMC) 法による電子と核を等価に扱った分子計算を行なった。適用した系は次の3つである。

1. H<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンの分子構造解析
2. H<sub>3</sub>分子の解離過程
3. 二原子分子の振動励起状態および非断熱効果の解析

## 【理論】

$$\left[ -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_a^M \frac{1}{2M_a} \nabla_{\mathbf{R}_a}^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

である。核の座標に変数変換

$$\sqrt{M_a} \mathbf{R}_a \rightarrow \mathbf{R}'_a$$

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{i,a} \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a>b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}$$

$$\Phi(\mathbf{X}) = \int G(\mathbf{X}, \mathbf{X}') \frac{V(\mathbf{X}')}{E} \Phi(\mathbf{X}') d\mathbf{X}'$$

を行い、積分方程式に変形すると次式となる。

ここで、 $\mathbf{X}=(\mathbf{r},\mathbf{R}')$ 、 $G(\mathbf{X},\mathbf{X}')$ はグリーン関数である。揺らぎによる誤差を減らすために importance sampling を導入する。(4)式の両辺に試行関数  $\Psi_T(\mathbf{X})$ を掛けて整理すると次式となる。

ここで、 $f(\mathbf{X})=\Psi_T(\mathbf{X})\Phi(\mathbf{X})$ である。エネルギーなどの期待値は

$$f(\mathbf{X})=\int \frac{\Psi_T(\mathbf{X})}{\Psi_T(\mathbf{X}')}G(\mathbf{X},\mathbf{X}')\frac{V(\mathbf{X}')}{E}f(\mathbf{X}')d\mathbf{X}'$$

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{X})f(\mathbf{X})d\mathbf{X}}{\int f(\mathbf{X})d\mathbf{X}}$$

で計算される。特にエネルギーの場合、

$$A(\mathbf{X})=E_{loc}(\mathbf{X})=\frac{H\Psi_T(\mathbf{X})}{\Psi_T(\mathbf{X})}$$

となる。

### 【計算手順】

1. 配置空間に walker を BO 近似の波動関数を再現するように分布させる。その配置でのポテンシャルエネルギー $V(\mathbf{X}'_k)$ とエネルギーを計算する。重み $W_k$ は1とする。
2. Walker を  $m_k$  個、複製する。ここで、 $m_k$  は  $W_k V(\mathbf{X})/E+\xi$  の整数部分、は 0 から 1 の一様乱数である。 $m_k=0$  のとき、その walker は消す。
3. グリーン関数に基づいて walker を  $\mathbf{X}'$  から  $\mathbf{X}$  へ移動させる。
4.  $\Psi_T(\mathbf{X}_k)/\Psi_T(\mathbf{X}'_k)$ に基づいて Metropolis sampling を行なう。受け入れられた walker の重みを  $\max[\Psi_T(\mathbf{X}_k)/\Psi_T(\mathbf{X}'_k), 1]$ とする。受け入れられなかった場合は消す。
5. エネルギーを

$$E = \frac{\sum_k E_{loc}(\mathbf{X}_k)W_k}{\sum_k W_k}$$

で計算し、2. へ戻る。

### 【結果と考察】

#### (1) $\text{H}_3^+$ イオンの分子構造解析

$\text{H}_3^+$ イオンは安定な分子イオンであり、基底状態では正三角形すなわち  $D_{3h}$  対称となっている。計算は walker 数 1 万個で行った。walker 数が平均 1 万個となるように 100 ステップごとに粒子をランダムに複製、または消滅させた。配置空間の次元は核 3 個と電子 2 個の系であるので 15 次元である。原子核の初期配置は核間距離の異なる 3 通りの直線配置をとった。それぞれの配置について BO 計

算を行い、その結果を電子についての初期配置とした。初期配置におけるエネルギーと収束後におけるエネルギーをそれぞれ Table 1、Table 2 に示す。直線分子が最終的には正三角形分子となった。この直線から正三角形になるまでの過程を、1000 ステップ毎に核間距離と三つの核がなす角度を計算しポテンシャル曲面上にプロットすることで調べた。Figure 1 から、それぞれの初期配置からポテンシャル曲面に沿って安定な状態へ移っている様子が分かる。また、BO 近似での平衡点と non-BO 計算での平衡点とが少し異なっていることも分かった。

Table 1. The total energy of the  $H_3^+$  ion at the collinear configuration.

$R_{AB}=R_{BC}$	1.2	1.6	2.0
Energy (BO)	-1.2420±0.0002	-1.2779±0.0005	-1.2511±0.0002

Table 2. The total energy of the  $H_3^+$  ion at the stable triangle configuration.

	Energy	$R_{AB}=R_{BC}=R_{CA}$
BO	-1.3423±0.0002	1.66
NBO	-1.3226±0.0002	-1.7868±0.0002

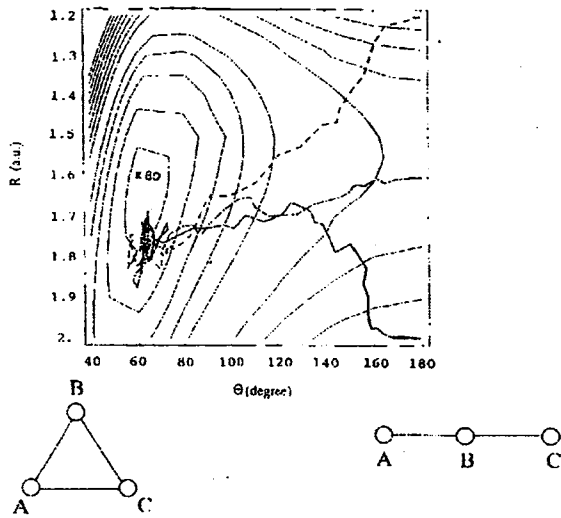


Figure 1. The adiabatic potential energy surface by BO-GFMC and the paths of the  $H_3^+$  ion by NBO-GFMC, where  $R = R_{AB} = R_{BC}$ ,  $\theta = \text{angle } B$ .

## (2) $H_3$ 分子の解離過程

$H_3^+$  イオンに電子を一個加えると不安定な  $H_3$  分子となる。配置空間の次元は核 3 個と電子 3 個の系で 18 次元である。初期構造として正三角形配置を選んだ。この配置では、基底状態は対称性の異なる 2 つの状態 ( $\phi_s, \phi_a$ ) が縮重している (Table 3)。シミュレーションの結果、対称性によって異なる解離過程がみられた。 $\phi_s$  状態では、同位相の H 原子が  $H_2$  分子を形成し、残りの H 原子は  $H_2$  分子軸に垂直な軸に沿って離れていった (Figure 2(a))。一方、 $\phi_a$  状態では、一旦歪んだ平

たい三角形配置にトラップされた後  $H_2$  分子と  $H$  原子とに解離していった(Figure 2(b))。断熱ポテンシャル局面を調べたところ、トラップされた配置付近にローカルミニマムが見られた(Figure 3)。

The electronic energy of the  $H_3$  molecule at the initial triangle configuration.

	$\phi_s$	$\phi_a$
Energy (BO)	$-1.573 \pm 0.001$	$-1.573 \pm 0.001$

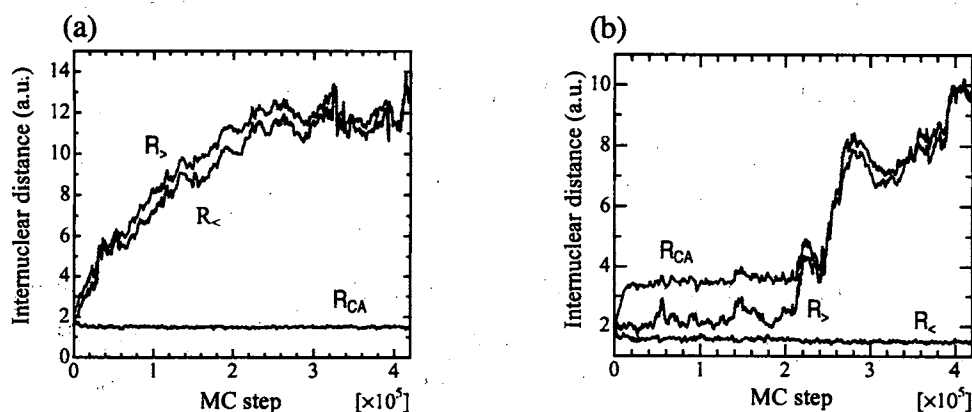


Figure 2. Dissociation process of  $H_3$  molecule; (a)  $\phi_s$  state (b)  $\phi_a$  state.

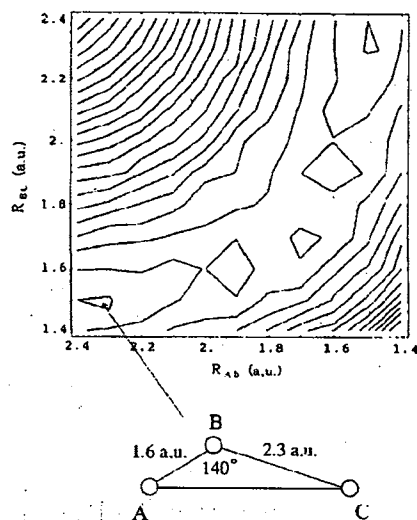


Figure 3. The potential energy surface of  $H_3$  molecule by BO-GFMC of  $\phi_a$  state and the metastable state by NBO-GFMC, where angle B is  $140^\circ$ .

### (3) 二原子分子の振動励起状態および非断熱効果の解析

二原子分子の振動励起状態、および核の非断熱効果について調べた。 $H_2$ ,  $D_2$ , HD 及び  $^4HeH^+$  分子の振動準位および振動定数を計算したところ、実験値とよく一致する結果が得られた(Table 4)。また、 $H_2$ ,  $D_2$  分子および BO 近似での  $H_2$  分子の粒子間距離の期待値およびその動径分布関数を比較した。核の波動性によって核の電荷密度が減少し、電子の空間分布は BO 近似でのそれと較べて広がっている

ことが判った(Figure 4)。このことから、核の波動性は分子の分極率、特に高次の超分極率に影響を及ぼすと考えられる。

Table 4. Vibrational energy levels and vibrational constants of H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, HD and <sup>4</sup>HeH<sup>+</sup>. The values in parenthesis are experimental value (Ref. (a)).

	$\nu$	$E_\nu$ (a.u.)	$E_\nu - E_{\nu-1}$ (a.u.)
H <sub>2</sub>			
	1	-1.14484 ± 0.00006	4216 ± 16 (4163)
	2	-1.12750 ± 0.00007	3806 ± 20 (3928)
	3	-1.11056 ± 0.00008	3719 ± 23 (3697)
D <sub>2</sub>			
	1	-1.15351 ± 0.00005	2989 ± 15 (2993)
	2	-1.14019 ± 0.00006	2922 ± 17 (2867)
	3	-1.12806 ± 0.00007	2662 ± 21 (2735)
HD			
	1	-1.14874 ± 0.00006	3646 ± 16 (3627)
	2	-1.13295 ± 0.00007	3465 ± 19 (3437)
	3	-1.11832 ± 0.00008	3212 ± 23 (3243)
<sup>4</sup> HeH <sup>+</sup>			
	1	-2.9580 ± 0.0001	2875 ± 35 (2913)
	2	-2.9463 ± 0.0001	2581 ± 20 (2598)
	3	-2.9357 ± 0.0001	2306 ± 44 (4163)

	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e x_e$ (cm <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub>	4422 (4403)	128.50 (121.33)
D <sub>2</sub>	3177.89 (3115.50)	79.21 (61.82)
HD	3764.92 (3813.15)	107.6 (91.65)
<sup>4</sup> HeH <sup>+</sup>	3153.15 (3228.4)	141.68 (157.71)

(a) K.P.Huber and G.Herzberg, "MOLECULAR SPECTRA and MOLECULAR STRUCTURE IV. CONSTANTS OF DIATOMIC MOLECULES", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1978

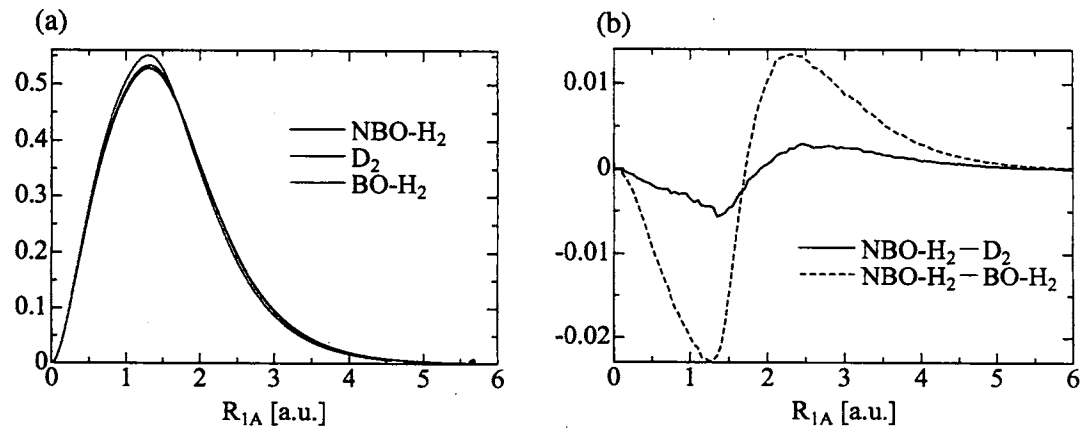


Figure 4. (a) The distribution function of R<sub>1A</sub>. (b) The difference of distributions.

## 【まとめ】

本研究によって、NBO-GFMC 法が未知なる分子の安定構造や化学反応経路の予測への有力な手法と成り得ることが示された。また、電子相関だけでなく核-電子相関および核-核相関をも含んでいるので、NBO 密度汎関数法で必要となる核-電子相関ポテンシャルおよび核-核相関ポテンシャルの決定にも適用が期待できる。

## 学位論文審査結果の要旨

提出された学位論文及び参考資料の内容を各審査員が個別に検討し、平成 15 年 2 月 4 日に口頭発表を行い、その後開催した最終審査会において協議の結果、以下の通り判定した。

吉本君は新しい分子理論として、核と電子を量子論的に同等に取り扱う非断熱量子モンテカルロ法を展開した。本研究では、量子モンテカルロ法の一つであるグリーン関数モンテカルロ (NBO-GFMC) 法による電子と核を等価に扱った分子計算を行い、以下のような興味ある結果を得た。

- (1)  $\text{H}_3^+$  イオンの分子構造解析：NBO-GFMC 法によって分子の安定構造を予測できること、またその正三角形構造への収束過程が断熱ポテンシャル局面と密接に関連していることを示した。
- (2)  $\text{H}_3$  分子の解離過程：不安低分子である  $\text{H}_3$  分子の反対称的な初期状態からの解離では、断熱ポテンシャルの解析から対応する領域に  $\text{H}_2$  分子と  $\text{H}$  原子からなる準安定状態が存在することを示した。
- (3) 二原子分子の振動励起状態および非断熱効果の解析： $\text{H}_2$ 、 $\text{D}_2$ 、 $\text{HD}$  及び  $^4\text{HeH}^+$  分子の振動準位の計算、及び核波動関数の拡がりの解析から非断熱性の詳細な解析を行った。

本研究によって、NBO-GFMC 法が未知なる分子の安定構造や化学反応経路の予測への有力な手法と成り得ることが示された。また、電子相関だけでなく核-電子及び核-核相関をも含んでいるので、非断熱密度汎関数法で必要となる核-電子及び核-核相関ポテンシャルの決定への応用が期待される。

以上の内容から、本論文は博士（理学）に値するものと判定した。